

CORR. TO JP 8-253562

世界知

国際

PCT

特許協力条約に基づ



WO 9602870A1

(51) 国際特許分類6 G03G 9/087, C08G 63/181, 63/195, 63/78	A1	(11) 国際公開番号 WO 96/02870 (43) 国際公開日 1996年2月1日 (01.02.96)
(21) 国際出願番号 PCT/JP95/01395 (22) 国際出願日 1995年7月12日 (12.07.95) (30) 優先権データ 特願平6/183060 1994年7月13日 (13.07.94) JP 特願平7/80896 1995年3月14日 (14.03.95) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三菱レイヨン株式会社 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.)(JP/JP) 〒104 東京都中央区京橋二丁目3番19号 Tokyo, (JP) (72) 発明者：および (75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 久保伸司(KUBO, Shinji)(JP/JP) 田尻象運(TAJIRI, Noriyuki)(JP/JP) 岩崎 等(IWASAKI, Hitoshi)(JP/JP) 永井陽一(NAGAI, Yoichi)(JP/JP) 〒440 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三菱レイヨン株式会社 豊橋事業所内 Aichi, (JP)		(74) 代理人 弁理士 石田 敬, 外(ISHIDA, Takashi et al.) 〒105 東京都港区虎ノ門 三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル青和特許法律事務所Tokyo, (JP) (81) 指定国 KR, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title : POLYESTER RESIN FOR TONER, PROCESS FOR PRODUCING THE RESIN, AND TONER (54) 発明の名称 トナー用ポリエステル樹脂、その製造方法およびトナー (57) Abstract A polyester resin for toner, which is composed of an acid component containing at least one member selected from the group consisting of aromatic dicarboxylic acids and lower alkyl esters thereof and an alcohol component containing at least one member selected from among bisphenol A derivative diols and wherein the content of aldehyde compounds, decomposition products thereof and by-products is 200 ppm or less. The resin does not emit any irritant odor in the step of preparing a toner, and the toner does not emit any irritant odor even when heated in copying work. Further, the toner gives well-defined images free from fogging due to a reduction in the transparency of a copy, has a wider range of reproduction of color tone, and is excellent in the image accuracy of a copy.		

(57) 要約

芳香族ジカルボン酸およびその低級アルキルエステルからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む酸成分と、ビスフェノールA誘導体ジオールからなる群から選ばれる少なくとも1種を含むアルコール成分とからなるポリエステル樹脂であって、前記ポリエステル樹脂中のアルデヒド化合物、その分解生成物および副生物の含有量が200ppm以下であるトナー用ポリエステル樹脂。トナー化時の熔融混練および複写時等の加熱下においても刺激臭が発生せず、複写物の光透過性の低下による画像の曇りのない鮮明な画像が得られ、色調の再現幅が広くなり、複写印刷物の画像精度に優れたトナー用ポリエステル樹脂およびトナーが得られる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DK	デンマーク	LK	スリランカ	PT	ポルトガル
AM	アルメニア	DE	ドイツ	LR	リベリア	PR	プエルトリコ
AT	オーストリア	EE	エストニア	LS	レソト	RU	ロシア
AZ	アゼルバイジャン	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
BB	バハマ	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	SI	スロベニア
BF	ブルキナファソ	GE	ジョージア	MC	モナコ	SK	スロバキア
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	MD	モルドバ	SS	スーダン
BJ	ベナン	GU	グアテマラ	MG	マダガスカル	SN	セネガル
BR	ブラジル	HN	ホンデュラス	MK	マケドニア共和国	ST	サントメ・プリンシペ
CA	カナダ	IE	アイルランド	ML	マリ	TD	チャド
CC	中東	IT	イタリア	MR	モーリタニア	TG	トーゴ
CF	中央アフリカ共和国	JP	日本	MW	モザンビーク	TM	トルクメニスタン
CG	コンゴ	KE	ケニア	MX	メキシコ	TR	トルコ
CH	スイス	KG	キルギスタン	NE	ニジェール	TT	トリニダード・トバゴ
CI	コート・ジボワール	KR	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	UG	ウガンダ
CM	カメルーン	KZ	カザフスタン	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	LI	リヒテンシュタイン	NZ	ニュージーランド	VN	ベトナム
DE	ドイツ			PL	ポーランド		

明 細 書

トナー用ポリエステル樹脂、その製造方法およびトナー

技術分野

本発明は、電子写真法、静電記録法や静電印刷法などにおいて静電荷像または磁気潜像の現像に用いる乾式トナー用樹脂として有用なポリエステル樹脂、その製造および使用に関する。さらに詳しくは、本発明は、色合い、画像の鮮明性および画像精度が要求されるフルカラー用として有用なトナー用ポリエステル樹脂、その製造方法およびそれを用いたトナーに関する。

背景技術

静電荷像より恒久的な顕像を得る方法においては、光導電性感光体または静電記録体上に形成された静電荷像をあらかじめ摩擦により帯電させたトナーによって現像した後、定着を行う。磁気潜像の場合は、磁気ドラム上の潜像を磁性体を含むトナーによって現像した後、定着を行う。

定着は、光導電性感光体または静電記録体上に現像によって得られたトナー像を、直接融着させるか、紙やフィルム上にトナー像を転写した後、これを転写シート上に融着させることによって行われる。トナーの融着は、溶剤蒸気との接触もしくは加圧や加熱によって行われる。加熱方式には、電気オーブンによる無接触加熱方式と加圧ローラーによる圧着加熱方式があるが、定着工程の高速化が要請される最近では主として後者が用いられている。

乾式現像方法で使用されるトナーには、1成分系トナーと2成分系トナーがある。2成分系トナーは、先ず樹脂、着色剤、荷電制御

剤およびその他必要な添加剤を溶融混練して十分に分散させた後、粗粉碎し、次いで微粉碎して、所定の粒度範囲に分級して製造される。1成分系トナーは、上記の2成分系のトナーの各成分の他に磁性鉄粉を添加して同様に製造される。

樹脂は、トナー配合中の主成分であるため、トナーに要求される性能の大部分を支配する。このためトナー用樹脂には、トナー製造においては溶融混練工程での着色剤の分散性、粉碎工程での粉碎性の良いことなどが要求され、またトナーの使用においては定着性、耐オフセット性、耐ブロッキング性および電氣的性質が良いことなどの多様な性能が要求される。

トナーの製造に用いられる樹脂としては、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、メタクリル系樹脂などが公知であるが、圧着加熱定着方式用には、主にスチレンと（メタ）アクリル酸エステルの共重合体が用いられてきた。しかし、最近では、より低温で定着が可能であることや定着されたトナー像の耐塩ビ可塑性が優れていることから、ポリエステル樹脂が注目されている。

さらに、カラー画像を得るためには、上述の現像工程において3～4色のトナーを転写紙に付着させ、次いで定着工程において各種成分を溶融混合しながら発色させ、定着させなければならない。フルカラー用トナー用バインダー樹脂には、上述のごとく定着工程での混合性の良い樹脂、換言すれば、溶融流動性の良い樹脂が強く望まれている。しかし、溶融流動性の良好なバインダー樹脂を用いた場合、定着工程でのオフセット現象が生じる問題がある。

一方、オフセット現象を防止するため、バインダー樹脂を架橋化させたり、高分子化させたりすると、溶融流動性が低下するため、フルカラー用トナー用のバインダー樹脂としては適さない。従って、フルカラー用複写機の場合、オフセットを防止するため、定着ロー

ラー表面にシリコンオイル等を塗布している。

また、最近では、画像特性のみならず、環境的な要素が重要視されてきており、トナー製造時または複写時に刺激臭が発生し、オペレーターやオフィス内で問題が多発している。また、フルカラー用トナーはOHP用シートへ複写するケースが多いことにより、バインダー樹脂が着色していると複写物の透過性が低下し、OHPで写し出す時に画像が曇るという問題がある。また、バインダー樹脂が着色していると、シアン、マゼンタおよびイエローの3原色を混合して使用するフルカラー用トナーでは、色調の再現幅が狭く、複写印刷物の画像精度が低下する。このため、より高い画像精度が要求されるようになった現在、バインダー樹脂においても、より性能の高い、つまり臭気がなく、着色も少ないバインダー樹脂が要求されるようになってきている。

発明の開示

本発明は、上記の如き状況に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、トナーの製造時や使用時に刺激臭が発生せず、また複写物の透過性の低下による画像の曇りのない鮮明な画像が得られ、色調の再現幅が広くなり、複写印刷物の画像精度に優れたトナー用ポリエステル樹脂を提供することにある。

本発明者らは、前記の目的を達成すべく鋭意検討を進めた結果、アルデヒド化合物、その分解生成物および副生物の含有量が特定数値以下であるポリエステル樹脂によりその目的を達成できることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、芳香族ジカルボン酸およびその低級アルキルエステルからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む酸成分と、ビスフェノールA誘導体ジオールからなる群から選ばれる少なく

とも1種を含むアルコール成分とからなるポリエステル樹脂であって、前記ポリエステル樹脂中のアルデヒド化合物、その分解生成物および副生物の含有量が200ppm以下であることを特徴とするトナー用ポリエステル樹脂にある。

本発明のこのポリエステル樹脂は、電子写真法、静電記録法や静電印刷法などにおける静電荷像または磁気潜像の現像に用いる乾式トナーのバインダー樹脂として有用である。

発明を実施するための最良の形態

本発明でいうアルデヒド化合物、その分解生成物および副生物とは、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドなどのアルデヒド基を有する、沸点が180℃以下の化合物、その分解生成物および副生物をいう。

上記のアルデヒド化合物、その分解生成物および副生物は、トナー用ポリエステル樹脂において使用されているビスフェノールA誘導体成分が加熱により分解して生成したり、あるいはポリエステルには不可欠なカルボン酸の還元反応などによって生成する。アルデヒド化合物、その分解生成物および副生物は、このようにポリエステル樹脂系のトナーにおいてさまざまなプロセスを経て生成する可能性を有する。また、これらのアルデヒド化合物およびその分解生成物は、ポリエステルの原料であるエチレングリコールなどと反応して、ジオキソラン化合物を生成する。

このようなアルデヒド化合物、その分解生成物および副生物は、上記のようなポリエステル樹脂の着色に悪影響を及ぼすとともに、トナーとしての刺激臭の原因ともなる。特に、アセトアルデヒドやプロピオンアルデヒドのような低沸点のものは、トナー化時の熔融混練や複写時の加熱で容易に大気中に拡散し、刺激臭の原因となる

したがって、トナーに供せられるポリエステル樹脂またはトナー中のアルデヒド化合物、その分解生成物および副生物の含有量は、200ppm以下であることが重要であり、好ましくは100ppm、より好ましくは50ppm以下、特に好ましくは10ppm以下の範囲である。これは、ポリエステル樹脂またはトナー中のアルデヒド化合物、その分解生成物および副生物の含有量が200ppmを超えると、ポリエステル樹脂の着色に悪影響を及ぼす傾向にあるとともに、トナーとしての刺激臭が認められるようになる傾向にあるためである。

本発明のトナー用ポリエステル樹脂は、波長440nmにおける吸光度が0.05以下であるのが好ましい。これは、吸光度の値が0.05を超えると、例えば、フルカラートナー用のバインダー樹脂としてOHPシート等に複写して使用する場合に、光の透過性が低下し、鮮明な画像が得られなくなり、また色調の再現性が低下するためである。さらに好ましくは、波長440nmでの吸光度が0.03以下、特に好ましくは0.01以下の範囲である。

本発明における吸光度は、ポリエステル樹脂2gを100mlのメチルクロライドに溶解し、分光光度計を用いて波長440nmにおける吸光度を測定して求めた値である。

ポリエステル樹脂の吸光度に影響を及ぼす原因としては、ポリエステル樹脂の重合の間に生成する分解物が主な原因として考えられ、分解し難い単量体を選定したり、分解物の生成を抑制する重合条件を選定すること等によって、吸光度を低下させることができる。特に、ポリエステル樹脂中に含有されるアルデヒド化合物、その分解生成物および副生物を抑制することが重要であり、ポリエステル樹脂あるいはトナー中のアルデヒド化合物、その分解生成物および副生物の含有量を200ppm以下にすることが重要であり、好ましくは

100ppm以下、より好ましくは50ppm以下の範囲である。

かかる本発明のトナー用ポリエステル樹脂を得る方法については特に限定されないが、例えば下記に示す方法、すなわち、

(1) 先ず、重合成分である酸成分(a)およびアルコール成分(b)を反応釜に仕込み、窒素気流下で加熱昇温してエステル化反応、またはエステル化交換反応を行い、

(2) 次いで、常法に従って前記反応で生じた水またはアルコールを除去し、引続いて30mmHg以下の高真空下でアルデヒド化合物、その分解生成物および副生物およびアルコール成分を留出させながら、240℃以下の低温で縮合反応を行う、などの方法により得ることができる。

本発明のトナー用ポリエステル樹脂を得るのに用いられる酸成分(a)は、テレフタル酸、イソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸およびその低級アルキルエステルからなる群から選ばれる少なくとも1種を含むものからなる。

酸成分(a)として使用されるテレフタル酸およびイソフタル酸などの低級アルキルエステルの例としては、例えば、テレフタル酸ジメチル、イソフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジエチル、イソフタル酸ジエチル、テレフタル酸ジブチル、イソフタル酸ジブチルなどが挙げられるが、コストおよびハンドリング性の点でテレフタル酸ジメチルやイソフタル酸ジメチルが好ましい。上記の芳香族ジカルボン酸およびその低級アルキルエステルは、それぞれ単独で、または2種以上を混合して使用される。

芳香族ジカルボン酸は、疎水性が強いベンゼン環からなり、トナーの耐湿性を高めることができるとともに、得られる樹脂のガラス転移温度(以下、単にTgという。)を上げ、トナーの耐ブロッキング性の向上に寄与する効果がある。したがって、芳香族ジカルボン

酸は、全酸成分に対して60モル%以上含有させることが好ましく、さらに好ましくは70モル%以上である。なかでも、テレフタル酸系のものは、樹脂のタフネスおよびTgをアップさせるのに効果があり、全酸成分に対して50モル%以上含有させることが好ましく、さらに好ましくは60モル%以上の範囲である。また、イソフタル酸系のものは、反応性を高める効果があり、目的によってその使用バランスを変えて用いることが好ましい。

本発明において、酸成分(a)として必要に応じて使用することができるその他のジカルボン酸の例として、フタル酸、セバシン酸、イソデシル琥珀酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、およびそれらのモノメチル、モノエチル、ジメチル、ジメチルエステルなど、ならびにそれらの酸無水物が挙げられる。これらの2価カルボン酸成分は、トナーの定着性や耐ブロッキング性に大きく影響を与えるので、樹脂の要求性能に応じて、本発明の目的を阻害しない範囲で、好ましくは全酸成分に対して30モル%以下程度で含有させることができる。

また、本発明においては、酸成分(a)として、必要に応じて3価以上の多価カルボン酸を使用することができる。3価以上の多価カルボン酸の例としては、トリメリット酸、ピロメリット酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸およびこれらの酸無水物などを挙げることができる。

これらの3価以上の多価カルボン酸は、それぞれ単独で、または2種以上を混合して用いられ、得られる樹脂のTgを高める効果があるとともに、樹脂に凝集性を付与し、トナーの耐オフセット性を高める効果があり、全酸成分に対して0.5 ~ 30モル%の範囲で用いる

ことが好ましく、さらに好ましくは1～25モル%の範囲である。これは、0.5モル%未満では上記の効果が十分に得られないためであり、30モル%を超えるとポリエステル樹脂の製造時のゲル化の制御が困難となり、所望の樹脂が得られ難い傾向にあるためである。なお、後述する3価以上の多価アルコールを併用する場合には、両者の合計量を上記の範囲とすることが好ましい。

本発明のトナー用のポリエステル樹脂を得るのに用いられるアルコール成分(b)は、ビスフェノールA誘導体からなる芳香族ジオールを含有するものである。ビスフェノールA誘導体からなる芳香族ジオールは、アルデヒド化合物等の生成の原因となるものであるが、一方で樹脂のTgを上げ、トナーとしての耐ブロッキング性を向上させる効果を有するので、トナー用ポリエステル樹脂においてアルコール成分として好適に使用されるものである。

本発明において使用される芳香族ジオールの例としては、ビスフェノールA誘導体であるポリオキシエチレン-(2, 0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン-(2, 0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2, 2)-ポリオキシエチレン-(2, 0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン-(2, 3)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン-(6)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2, 3)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン-(2, 4)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3, 3)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン-(3, 0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリ

オキシエチレンー(6)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンなどが挙げられる。

これらの芳香族ジオールは、それぞれ単独で、または2種以上を混合して使用される。しかし、芳香族ジオールは、反応性が鈍く分解を促すため、アルデヒド化合物、その分解生成物および副生物の生成の原因となるものであり、樹脂が着色して吸光度に悪影響を及ぼすことを考えた場合、その使用量は限られてくる。好ましい使用量は、全酸成分に対して90モル%以下であり、さらに好ましくは80モル%以下である。しかしながら、芳香族ジオールは、Tgを上げ、トナーの耐ブロッキング性を向上させる効果があるため、全酸成分に対して少なくとも20モル%の量で使用されるのが好ましいけれども、ポリエステル樹脂の着色とのバランスを考慮してその使用量を設定する必要がある。

また、本発明において、アルコール成分(b)には、脂肪族ジオールが適宜に含有される。有用な脂肪族ジオールの例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、プロピレングリコール、ブタンジオールなどを挙げることができ、これらはそれぞれ単独で、または2種以上を混合して用いられる。これらの脂肪族ジオールは、縮重合反応速度を向上せしめる作用を有する。これらの中でも定着性の点からエチレングリコール、ネオペンチルグリコールおよびブタンジオールが好ましい。

脂肪族ジオールは、得られる樹脂に可撓性を付与し、定着性に寄与するが、Tgが低下し、耐ブロッキング性に悪影響を及ぼすため、これらの使用量は、使用機種にあわせて適宜に設定すればよい。脂肪族ジオールの使用量は、全酸分に対して20~80モル%とするのが好ましく、さらに好ましくは40~80モル%の範囲である。

また、本発明においては、アルコール成分(b)として、必要に

応じて3価以上の多価アルコールを使用することができる。多価アルコールの例としては、ソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサテトラロール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、蔗糖、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタトリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼンなどが挙げられる。これらの多価アルコールは、それぞれ単独で、または2種以上を混合して用いられる。これらの3価以上の多価アルコールは、得られる樹脂のTgを高める効果を有するとともに、樹脂に凝集性を付与し、トナーの耐オフセット性を高める効果がある。その使用量は、全酸成分に対して0.5～50モル%の範囲であるのが好ましく、さらに好ましくは1～25モル%の範囲である。これは、0.5モル%未満では上記の効果が十分に得られないためであり、30モル%を超えるとポリエステル樹脂の製造時のゲル化の制御が困難となり、所望の樹脂が得られ難い傾向にあるためである。なお、前述の3価以上の多価アルコールを併用する場合には、両者の合計量を上記の範囲とするのが好ましい。

本発明のトナー用ポリエステル樹脂は、上記の酸成分(a)と上記のアルコール成分(b)を重合することにより得ることができるが、本発明の目的を達成するためには、ポリエステル樹脂の着色に悪影響を及ぼし、またトナーとしての刺激臭の原因ともなる分解生成物の発生を抑える重合プロセスを用いる必要がある。

本発明では、前記のモノマーを反応釜に仕込み、加熱昇温することにより、エステル化反応またはエステル交換反応を行う。この時必要に応じて硫酸、チタンブトキサイド、ジブチルスズオキサイド

、酢酸マグネシウム、酢酸マンガン等の通常公知のエステル化反応またはエステル交換反応で使用するエステル化触媒またはエステル交換触媒が使用される。次いで常法に従って該反応で生じた水またはアルコールを除去する。重合に際しては、通常公知の重合触媒、例えばチタンブトキサイド、ジブチルスズオキサイド、酢酸スズ、酢酸亜鉛、二硫化スズ、三酸化アンチモン、二酸化ゲルマニウムなどが用いられる。

本発明においては引き続き重合反応を行うが、このとき100mmHg以下の真空下でジオール成分を留出除去させながら重合を行うのがよい。重合プロセスの第一段階のエステル化反応では、窒素気流下で行うことが好ましい。また、第二段階の縮合反応時には、240℃以下の低温で、かつ30mmHg以下の高真空度で反応を行うことが好ましい。240℃を超える高温で縮合するとアルデヒド化合物等の分解物の発生が激しく、それを用いた樹脂はトナー化時に刺激臭の発生が激しく、それをOHPで複写した時、光の透過性が低下する。縮合反応の温度は、さらに好ましくは230℃以下、より好ましくは220℃以下である。また、高真空で反応を行うということは、反応速度を高めるだけでなく、生成した低沸点のアルデヒド化合物を系外に除去する効果をももたらす。また、この縮合反応は、さらに好ましくは10mmHg以下、より好ましくは5mmHg以下の真空下で行われる。

このようにして得られる本発明のトナー用ポリエステル樹脂は、アルデヒド化合物、その分解生成物および副生物の含有量が200ppm以下で、かつ着色がなく、吸光度(440nm)も低いものであり、トナー化時の溶融混練や複写時の加熱においても刺激臭を発散させることがなく、特にトナー像の色合いが問題となるフルカラートナー用のバインダー樹脂として好ましい。

本発明においては、このようなアルデヒド化合物、その分解生成物および副生物の含有量が200ppm以下であるポリエステル樹脂を主成分とするバインダー樹脂を用いたトナーにおいても、トナー中のアルデヒド化合物、その分解生成物および副生物に基づくトナーとしての刺激臭の発生を抑止することができる。トナー中のアルデヒド化合物、その分解生成物および副生物の含有量は、200ppm以下であることが好ましく、さらに好ましくは100ppm以下、より好ましくは50ppm以下の範囲である。

また、本発明のポリエステル樹脂においては、波長440nmにおける吸光度が0.5以下となるような光透過性の高い色調に優れた樹脂であるため、このポリエステル樹脂をフルカラー用トナーのバインダー樹脂として用いても複写印刷物の画像精度の低下をなくすることができる。特にOHP用シートへ複写するフルカラー用トナー用のバインダー樹脂として使用する場合には、複写物の透過性の低下による画像の曇りのない鮮明な画像が得られるとともに、色調の再現幅が広くなり、複写印刷物の画像精度に優れたものとなる。

本発明において、上記のようなポリエステル樹脂は、トナーのバインダー樹脂の主成分として用いられるが、このバインダー樹脂には必要によりスチレン系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂などの他の樹脂を併用することもできる。

また、本発明のトナーは、上記のようなポリエステル樹脂を主成分とするバインダー樹脂と着色剤を含有してなるものであり、バインダー樹脂はトナー中に70～97重量%の範囲で含有されることが好ましく、さらに好ましくは80～95重量%の範囲である。これは、バインダー樹脂の含有量が70重量%未満であると、トナーとしての非オフセット性が低下する傾向にあり、逆に97重量%を超えるとトナーの帯電安定性に劣る傾向にあるためである。使用される着色剤と

しては、通常使用されているものでよく、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、ランプ黒、スーダンブラック SM、ネーブルイエロー、ミネラルファーストイエロー、リソールレッド、パーマネントオレンジ 4 R 等の着色剤あるいは顔料等が挙げられる。

本発明のトナーにおいては、荷電制御剤、オフセット防止剤、磁性粉等の添加剤を使用してもよい。これらの添加剤は、通常使用されているものでよく、例えば、ニグロシン、アルキル基含有アジン系染料、塩基性染料、モノアゾ染料またはその金属錯体、サリチル酸またはその金属錯体、アルキルサリチル酸またはその金属錯体、ナフトエ酸またはその金属錯体等の荷電制御剤、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-ポリプロピレン共重合体等のオフセット防止剤、フェライト、マグネタイト等の磁性粉が挙げられる。

本発明のトナーは、バインダー樹脂、着色剤および添加剤等を、例えば、二軸押出機やミキサー等の混練機を用いて、バインダー樹脂の軟化温度よりも 15~30℃ 程度高い温度で混練した後、微粉碎し、分級して、トナー化される。得られたトナー粒子は、平均粒径が 5~20 μm 程度であることが好ましく、さらに好ましくは 8~15 μm 程度である。また、粒径が 5 μm 以下の微粒子が 3 重量% 未満であることが好ましい。

以下、実施例および比較例により本発明を具体的に説明する。

なお、実施例および比較例における性能評価は以下の方法を用いて行った。

(1) Tg (ガラス転移温度) (°C)

(株) 島津製作所製、示差走査熱量計を用い、試料をメルトクエンチした後、昇温 5℃/分 で測定した。吸熱カーブ近辺のベースラインと、接線の交点 (ショルダー値) を Tg とした。

(2) 軟化温度 (°C)

(株) 島津製作所製、フローテスター (CFT-500) を用いて、ノズル1.0 mmφ×10mm、荷重30kgf、昇温3℃/分、サンプル量1.0 gの条件下でサンプルが半分流出した時の温度を軟化温度(℃)とした。

(3) 組成分析

樹脂をヒドラジンで加水分解し、液体クロマトグラフィーで定量した。

(4) 酸価 (mgKOH / g)

樹脂をベンジルアルコールで加熱溶解した後、冷却し、1/50規定のKOH ベンジルアルコール溶液にて滴定した。

(5) アルデヒド化合物、その分解生成物および副生物の含有量

試料2.0 gをヘッドスペースガスクロマトグラフィー((株) 島津製作所製、HSS-2B)により定量した。

(6) 官能試験

試料10gを強化ガラス製のサンプル瓶に入れ、150℃で30分加熱後、臭気の有無をチェックした。

(7) 吸光度

樹脂2gを100mlのメチレンクロライドに溶解し、分光光度計((株) 日立製作所製、モデル150-20)にて光長10mmLの標準石英セルを用いて、440nmの波長における吸光度を測定した。

(8) トナー画像評価

シリコンオイルを塗布したヒートローラーを有し、温度が自由に変更可能で、7枚/分の印刷速度のフルカラー複写機を用いて、OHPフィルムに複写した際の画像の曇りおよび画像精度を目視にて、以下の基準で評価した。

◎: 画像の曇りがなく極めて鮮明で、画像精度も優れたもの

○: 画像の曇りが殆どなく鮮明で、画像精度も良好なもの

×：画像の曇りが目立ち、画像精度も不良なもの

また、実施例および比較例中で用いた略記号は、次のものを表わす。

ジオールA：ポリオキシプロピレンー（2，3）－2，2－ビス（4－ヒドロキシフェニル）プロパン

ジオールB：ポリオキシエチレンー（2，3）－2，2－ビス（4－ヒドロキシフェニル）プロパン

実施例 1

テレフタル酸100 モル部、ジオールA 50モル部、ジオールB 10モル部およびエチレングリコール55モル部を蒸留塔を備えた反応容器に投入した。触媒である三酸化アンチモンを全酸成分に対して0.05重量部添加し、内温を260℃、攪拌回転数を120rpmに保ち、常圧下の窒素気流下でエステル化反応させた。その後、反応系内を30分かけて1.0mmHgまで減圧し、内温を220℃に保持して、エチレングリコールを留出せしめながら縮合反応を5時間行い、Tgが62℃、軟化温度が180℃および酸価が9.3mgKOH/gの特性値を有する樹脂R-1を得た。表1に得られた樹脂R-1の組成分析結果、アルデヒド化合物含有量の定量結果ならびに官能試験結果を示す。

次に、上記樹脂R-1の94重量部に対して、カーボンブラック（三菱化成（株）製、#40）4重量部および電荷制御剤（オリエント化学（株）製、ボントロンS-34）1重量部をブレミキシングした。その後、インターナルミキサー（栗本鉄工（株）製）を用いて、内温150℃、65rpmの条件下で30分間混練した。得られた混練物を粗粉碎した後、微粉碎および分級を行って粒径5～18μmのトナーを得た。

得られたトナーについてアルデヒド化合物の含有量の定量および官能試験を行った。結果を表1に示す。

比較例 1

実施例 1 と同じ重合仕込み組成および操作でエステル化および縮合を行い、樹脂 R-2 を得た。但し、エステル化時には窒素導入を行わず、縮合温度 270 °C、真空度 100mmHg で 6 時間縮合した。

得られた樹脂 R-2 は、64°C の Tg と 110 °C の軟化温度を有していた。また、樹脂 R-2 について、アルデヒド化合物の含有量を測定したところ、プロピオンアルデヒドが 350ppm 含有されていた。また、官能試験においても非常に強い刺激臭があった。

次に、得られた樹脂 R-2 を用いて実施例 1 と同様の方法で調製したトナーについて、アルデヒド化合物の含有量を定量したところ、320ppm のプロピオンアルデヒドが含有されていた。また、官能試験においても強い刺激臭があった。

また、上記の混練において、ベント孔を有する二軸の押出機を用いた場合、トナー中のプロピオンアルデヒドの含有量は 220ppm まで減少したが、官能試験において刺激臭が認められた。

実施例 2 ～ 7

エステル化雰囲気、縮合条件および樹脂組成を表 1 の如くに変更した以外は、実施例 1 と同様な操作を行い、樹脂 R-3 ～ R-8 を得た。

次いで、この得られた樹脂 R-3 ～ R-8、およびこれらの樹脂 R-3 ～ R-8 を用いて実施例 1 と同様の方法で調製して得たトナーについてアルデヒド化合物の定量および官能試験を行った。結果を表 1 に示す。

樹脂 R-3 ～ R-8 のいずれもアルデヒド化合物の含有量は低く、官能試験においても刺激臭はなかった。また、トナー化した場合でもアルデヒド化合物の含有量は少なく、官能試験においても刺激臭はなかった。

比較例 2 ～ 5

エステル化雰囲気、縮合条件および樹脂組成を表 3 の如くに変更した以外は実施例 1 と同様な操作を行い、樹脂 R-9 ～ R-12 を得た。

次いで、この得られた樹脂 R-9 ～ R-12、およびこれらの樹脂 R-9 ～ R-12 を用いて実施例 1 と同様な方法で調製して得たトナーについてアルデヒド化合物の定量および官能試験を行った。結果を表 1 に示す。

樹脂 R-9 ～ R-12 のいずれにおいても、アルデヒド化合物の含有量が多く、官能試験においても刺激臭があった。また、トナー化後においてもアルデヒドの含有量は高く、トナーの官能試験においても刺激臭を有していた。

実施例 8 ～ 9

エステル化雰囲気、縮合条件および樹脂組成を表 4 に示す如くに変更した以外は実施例 1 と同様な操作を行って、架橋樹脂 R-13 ～ R-14 を得た。

次いで、この得られた架橋樹脂 R-13 ～ R-14、およびこれらの樹脂 R-13 ～ R-14 を用いて実施例 1 と同様な方法で調製して得たトナーについてアルデヒド化合物の定量および官能試験を行った。結果を表 1 に示す。

架橋樹脂 R-13 ～ R-14 のいずれにおいてもアルデヒド化合物の含有量は低く、官能試験においても刺激臭はなかった。また、トナー化した場合でもアルデヒド化合物の含有量は少なく、官能試験においても刺激臭はなかった。

表 1

	実施例 1	比較例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 2
	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5	R-6	R-7	R-8	R-9
TPA	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	50.3	41.1	100.0
IPA							49.7	58.9	
TMA									
ジオールA	49.4	49.4	40.2	30.1	89.0	67.7	30.0	29.8	91.2
ジオールB	9.8	9.8	29.8	30.3			50.3	29.9	
芳香族小計	59.2	59.2	70.0	60.4	89.0	67.7	80.3	59.7	91.2
NPG									
EG	41.7	41.7	31.2	42.1	13.1	34.3	21.3	42.2	11.2
脂肪族小計	41.7	41.7	31.2	42.1	13.1	34.3	21.3	42.2	11.2
窒素気流	○	×	○	○	○	○	○	○	×
重合温度	220	270	200	180	230	240	220	220	260
真空度	1	100	1	1	1	30	3	3	50
重合時間	5	6	6	4	6	3	5	2	8
アルデヒド ¹⁾	5	350	5	3	23	140	4	6	340
官能試験	○	×	○	○	○	○	○	○	×
トアルデヒド ²⁾	7	320	3	3	18	135	5	8	320
トアルデヒド ²⁾	○	×	○	○	○	○	○	○	×

TPA : テレフタル酸 IPA : イソフタル酸 TMA : 無水トリメリット酸

NPG : ネオペンチルグリコール EG : エチレングリコール

*¹⁾ : アルデヒド化合物 (プロピオンアルデヒド) 含有量 (ppm)*²⁾ : トナー調製後のアルデヒド化合物 (プロピオンアルデヒド) 含有量 (ppm)

表 1 (つづき)

	比較例 3	比較例 4	比較例 5	実施例 8	実施例 9
	R-10	R-11	R-12	R-13	R-14
TPA	100.0	50.1	40.2	56.1	90.2
IPA				30.1	
TMA				13.8	9.8
ジオールA	50.2	39.9	40.1	50.1	50.3
ジオールB	10.1	21.0	40.1		
芳香族小計	60.3	60.9	80.2	50.1	50.3
NPG		20.1			
EG	40.7	21.0	22.1	51.1	51.1
脂肪族小計	40.7	41.1	22.1	51.1	51.1
窒素気流	×	×	×	○	○
重合温度	280	270	280	240	220
真空度	760	30	100	1	1
重合時間	12	5	6	2.5	4
アルデヒド ¹⁾	450	310	310	38	58
官能試験	×	×	×	○	○
チアルデヒド ²⁾	440	310	295	30	62
官能試験	×	×	×	○	○

実施例10

テレフタル酸100 モル部、ジオール A 60モル部およびエチレングリコール65モル部を蒸留塔を備えた反応容器に投入した。触媒である三酸化アンチモンを全酸成分に対して0.05重量部添加し、内温を260 °C、攪拌回転数を120rpmに保ち、常圧の窒素気流下でエステル化反応させた。その後、反応系内を30分かけて1.0mmHg まで減圧し、内温を220 °Cに保持して、エチレングリコールを留出せしめながら縮合反応を5時間行い、Tgが64°C、軟化温度が109 °Cおよび酸価が7.1mgKOH/g の特性値を有する樹脂 R-15を得た。表2に得られた樹脂 R-15の組成分析結果、アルデヒド化合物含有量の定量結果、官能試験結果および吸光度測定結果を示す。

次に、上記樹脂 R-15の94重量部に対して、カーボンブラック（三菱化成（株）製、#40）5重量部および荷電制御剤（オリエント化学（株）製、ボントロン S-34）1重量部をブレミキシングした。その後、インターナルミキサー（栗本鉄工（株）製）を用いて、内温150 °C、65rpm の条件下で30分間混練した。得られた混練物を粗粉碎した後、微粉碎および分級を行って粒径5~18 μ m のトナーを得た。

得られたトナーについてアルデヒド化合物含有量の定量および官能試験を行った。結果を表2に示す。

比較例 6

実施例10と同じ重合仕込み組成および操作でエステル化および縮合を行い、樹脂 R-16を得た。但し、エステル化時には窒素導入を行わず、縮合温度270 °C、真空度100mmHg で7時間縮合した。

得られた樹脂 R-16は、63°CのTgと106 °Cの軟化温度を有していた。また、樹脂 R-16について、アルデヒド化合物の含有量を測定したところ、プロピオンアルデヒド330ppmと2-エチル-1, 3-

ジオキソラン40ppm が含有されており、官能試験においても非常に強い刺激臭があった。また、着色を示す吸光度は0.076 であった。

次に、得られた樹脂 R-16を用いて実施例10と同様の方法で調製したトナーについて、アルデヒド化合物の含有量を定量したところ、プロピオンアルデヒド315ppmと2-エチル-1,3-ジオキソラン37ppm が含有されており、官能試験においても強い刺激臭があった。

また、上記の混練において、ベント孔を有する二軸の押出機を用いた場合、トナー中のプロピオンアルデヒドの含有量は220ppmまで減少したが、官能試験において刺激臭が認められた。

実施例11～14

エステル化雰囲気、縮合条件および樹脂組成を表2の如くに変更した以外は実施例10と同様な操作を行い、樹脂 R-17～R-20を得た。得られた樹脂の組成分析結果、アルデヒド化合物含有量の定量結果、官能試験結果および吸光度測定結果を表2に示す。

次いで、この得られた樹脂 R-17～R-20を用い、フルカラートナー用着色剤を用いた以外は実施例10と同様にしてフルカラートナーを調製した。得られたトナーについて、アルデヒド化合物の定量、官能試験、吸光度測定および画像評価を行い、その結果を表2に示す。

樹脂 R-17～R-20は、いずれも波長440nmでの吸光度が低く、トナー化した際にも優れた画像特性を示していた。特に、樹脂 R-19およびR-20では、極めて優れた画像特性を有していた。また、樹脂 R-17～R-20は、いずれもアルデヒド化合物の含有量が低く、官能試験においても刺激臭はなかった。これらをトナー化した際にも、同様に刺激臭はなかった。

比較例7～10

エステル化雰囲気、縮合条件および樹脂組成を表 2 の如くに変更した以外は実施例 10 と同様な操作を行い、樹脂 R-21～R-24 を得た。得られた樹脂の組成分析結果、アルデヒド化合物含有量の定量結果、官能試験結果および吸光度測定結果を表 2 に示す。

次いで、この得られた樹脂 R-21～R-24 を用い、フルカレートナー用着色剤を用いた以外は実施例 10 と同様にしてフルカレートナーを調製した。得られたトナーについて、アルデヒド化合物含有量の定量、官能試験および画像評価を行い、その結果を表 2 に示す。

樹脂 R-21～R-24 は、いずれも波長 440nm での吸光度が高く、光透過性に劣っており、トナー化した際にも画像の曇りや画像精度に劣っていた。また、いずれの樹脂もアルデヒド化合物の含有量が高く、官能試験においても刺激臭を有し、トナー化した際にも同様に刺激臭を有していた。

表 2

	実施例10	比較例6	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	比較例7
	R-15	R-16	R-17	R-18	R-19	R-20	R-21
TPA	100.0	100.0	100.0	100.0	50.2	49.9	100.0
IPA					49.8	50.1	
TMA							
ジオールA	59.8	59.8	21.6	72.5	40.3	20.3	90.0
ジオールB			30.3		41.1	50.2	
芳香族小計	59.8	59.8	51.9	72.5	81.4	70.5	90.0
NPG							
EG	48.1	48.1	55.5	38.6	33.3	44.2	21.9
脂肪族小計	48.1	48.1	55.5	38.6	33.3	44.2	21.9
窒素気流	○	×	○	○	○	○	×
重合温度	220	270	230	220	200	180	270
真空度	1	100	1	1	30	3	50
重合時間	5	7	3	5	5	4	8
アルデヒド ¹⁾	11	330	16	25	6	4	340
官能試験	○	×	○	○	○	○	×
吸光度(440nm)	0.007	0.07	0.012	0.019	0.009	0.002	0.073
トルデヒド ²⁾	10	300	15	22	4	2	320
官能試験	○	×	○	○	○	○	×

TPA : テレフタル酸 IPA : イソフタル酸 TMA : 無水トリメリット酸

NPG : ネオペンチルグリコール EG : エチレングリコール

*1 : アルデヒド化合物 (プロピオンアルデヒド) 含有量 (ppm)

*2 : トナー調製後のアルデヒド化合物 (プロピオンアルデヒド) 含有量 (ppm)

表 2 (つづき)

	比較例 8	比較例 9	比較例 10
	R-22	R-23	R-24
TPA	100.0	80.2	60.2
IPA		19.8	39.8
TMA			
ジオールA	49.5	39.9	40.1
ジオールB	10.3	19.2	40.1
芳香族小計	59.8	59.1	80.2
NPG		22.1	
EG	50.4	41.0	32.1
脂肪族小計	50.4	63.1	32.1
窒素気流	×	×	×
重合温度	280	250	280
真空度	760	30	100
重合時間	12	5	6
アルデヒド ⁽¹⁾	450	210	310
官能試験	×	×	×
吸光度(440nm)	0.061	0.034	0.025
アルデヒド ⁽²⁾	410	205	280
官能試験	×	×	×

産業上の利用可能性

本発明のトナー用ポリエステル樹脂は、吸光度が低く、光透過性および色調の優れたものであり、トナーとしての画像の鮮明性および画像精度に優れ、特にトナー像の色合いが問題となるフルカラートナー用として好適なものである。また、本発明のポリエステル樹脂およびトナーは、トナー化時の熔融混練および複写時などの加熱においても刺激臭の発生がなく、電子写真法、静電記録法および静電印刷法などにおいて静電荷像または磁気潜像に用いる乾式トナー用樹脂およびトナーとしてきわめて有用である。

請 求 の 範 囲

1. 芳香族ジカルボン酸およびその低級アルキルエステルからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む酸成分と、ビスフェノールA誘導体ジオールからなる群から選ばれる少なくとも1種を含むアルコール成分とからなるポリエステル樹脂であって、前記ポリエステル樹脂中のアルデヒド化合物、その分解生成物および副成物の含有量が200ppm以下であるトナー用ポリエステル樹脂。
2. 波長440nmにおける吸光度が0.05以下である請求項1記載のトナー用ポリエステル樹脂。
3. アルデヒド化合物、その分解生成物および副成物の含有量が100ppm以下である請求項1記載のトナー用ポリエステル樹脂。
4. アルデヒド化合物、その分解生成物および副成物の含有量が50ppm以下である請求項1記載のトナー用ポリエステル樹脂。
5. アルデヒド化合物、その分解生成物および副成物の含有量が10ppm以下である請求項1記載のトナー用ポリエステル樹脂。
6. アルデヒド化合物、その分解物または副成物の沸点が180℃以下である請求項1記載のトナー用ポリエステル樹脂。
7. アルデヒド化合物、その分解物または副成物の沸点が100℃以下である請求項1記載のトナー用ポリエステル樹脂。
8. アルデヒド化合物、その分解物または副成物の沸点が50℃以下である請求項1記載のトナー用ポリエステル樹脂。
9. アルデヒド化合物、その分解物または副成物が、プロピオンアルデヒド、アセトアルデヒドまたはジオキソラン化合物である請求項1記載のトナー用ポリエステル樹脂。
10. ポリエステル樹脂が、芳香族ジカルボン酸およびその低級アルキルエステルからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む酸成

分と、ビスフェノールA誘導体ジオールからなる群から選ばれる少なくとも1種と脂肪族ジオールからなる群から選ばれる少なくとも1種とを含むアルコール成分からなる請求項1記載のトナー用ポリエステル樹脂。

11. ビスフェノールA誘導体ジオールが、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物である請求項1記載のトナー用ポリエステル樹脂。

12. ビスフェノールA誘導体ジオールが、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物である請求項11記載のトナー用ポリエステル樹脂。

13. ビスフェノールA誘導体ジオールとして、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物およびビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物を含有する請求項11記載のトナー用ポリエステル樹脂。

14. ビスフェノールA誘導体ジオールが、全酸成分に対して30～90モル%の量で含有されている請求項10記載のトナー用ポリエステル樹脂。

15. ビスフェノールA誘導体ジオールが、全酸成分に対して50～80モル%の量で含有されている請求項10記載のトナー用ポリエステル樹脂。

16. ポリエステル樹脂が、3価以上の多価カルボン酸および／または3価以上の多価アルコールを構成成分として含む非線状ポリエステル樹脂である請求項1記載のトナー用ポリエステル樹脂。

17. 3価以上の多価カルボン酸および／または3価以上の多価アルコールが、全酸成分に対して0.5～30モル%の量で含有されている請求項14記載のトナー用ポリエステル樹脂。

18. 3価以上の多価カルボン酸および／または3価以上の多価ア

ルコールが、全酸成分に対して1～25モル%の量で含有されている請求項14記載のトナー用ポリエステル樹脂。

19. 芳香族ジカルボン酸およびその低級アルキルエステルからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む酸成分と、ビスフェノールA誘導体ジオールからなる群から選ばれる少なくとも1種を含むアルコール成分を、エステル化反応またはエステル交換反応に付した後、30mmHg以下の真空下で、240℃以下の反応温度で縮合反応を行うことを含む、アルデヒド化合物、その分解生成物および副成物の含有量が200ppm以下であるトナー用ポリエステル樹脂の製造方法。

20. 縮合反応が、10mmHg以下の真空下で行われる請求項19記載の方法。

21. 縮合反応が、5 mmHg以下の真空下で行われる請求項19記載の方法。

22. 縮合反応が、230℃以下の反応温度で行われる請求項19記載の方法。

23. 縮合反応が、220℃以下の反応温度で行われる請求項19記載の方法。

24. ポリエステル樹脂を主成分とする結着樹脂を含むトナーにおいて、前記トナー中のアルデヒド化合物、その分解生成物および副成物の含有量が200ppm以下であることを特徴とするトナー。

25. アルデヒド化合物、その分解生成物および副成物の含有量が100ppm以下である請求項24記載のトナー。

26. アルデヒド化合物、その分解生成物および副成物の含有量が50ppm以下である請求項24記載のトナー。

27. アルデヒド化合物、その分解生成物および副成物の含有量が10ppm以下である請求項24記載のトナー。

28. アルデヒド化合物、その分解物または副成物の沸点が180℃

以下である請求項24記載のトナー。

29. アルデヒド化合物、その分解物または副成物の沸点が100 °C以下である請求項24記載のトナー。

30. アルデヒド化合物、その分解物または副成物の沸点が50°C以下である請求項24記載のトナー。

31. アルデヒド化合物、その分解物または副成物が、プロピオンアルデヒド、アセトアルデヒドまたはジオキソラン化合物である請求項24記載のトナー。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/01395

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ G03G9/087, C08G63/181, C08G63/195, C08G63/78

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ G03G9/08, C03G9/083, G03G9/087, C08G63/181, C08G63/195, C08G63/78

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 63-68853, A (Kao Corp.), September 10, 1986 (10. 09. 86), Line 10, column 22 to line 6, column 23 (Family: none)	1 - 31
Y	JP, 63-68852, A (Kao Corp.), September 10, 1986 (10. 09. 86), Line 18, column 23 to line 15, column 24 (Family: none)	1 - 31
Y	JP, 6-110251, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), April 22, 1994 (22. 04. 94), Line 41, column 5 to line 16, column 7 (Family: none)	1 - 31
Y	JP, 5-9278, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), January 19, 1993 (19. 01. 93), Line 42, column 6 to line 31, column 8 (Family: none)	1 - 31
Y	JP, 4-239021, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.),	1 - 31

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
August 21, 1995 (21. 08. 95)

Date of mailing of the international search report
September 12, 1995 (12. 09. 95)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office
Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ G 03 G 9 / 087 . C 08 G 63 / 181 . C 08 G 63 / 195 .
C 08 G 63 / 78

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ G 03 G 9 / 08 . G 03 G 9 / 083 . G 03 G 9 / 087 .
C 08 G 63 / 181 . C 08 G 63 / 195 . C 08 G 63 / 78

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 63-68853, A (花王株式会社), 10. 9月. 1986 (10. 09. 86), 第22欄第10行-第23欄第6行 (ファミリーなし)	1-31
Y	JP, 63-68852, A (花王株式会社), 10. 9月. 1986 (10. 09. 86), 第23欄第18行-第24欄第15行 (ファミリーなし)	1-31
Y	JP, 6-110251, A (三菱レイヨン株式会社),	1-31

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日
若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献
(理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日
の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と
矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため
に引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規
性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文
献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性
がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 08. 95

国際調査報告の発送日

2.09.95

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

深 津 弘

2 H 9 2 2 2

電話番号 03-3581-1101 内線

3231

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	22. 4月. 1994 (22. 04. 94), 第5欄第41行-第7欄第16行 (ファミリーなし) JP, 5-9278, A (三菱レイヨン株式会社), 19. 1月. 1993 (19. 01. 93), 第6欄第42行-第8欄第31行 (ファミリーなし)	1-31
Y	JP, 4-239021, A (三菱レイヨン株式会社), 26. 8月. 1992 (26. 08. 92), 第5欄第20行-第6欄第32行 (ファミリーなし)	1-31
Y	JP, 3-54574, A (三菱レイヨン株式会社), 8. 3月. 1991 (08. 03. 91), 第5頁-第7頁 (ファミリーなし)	1-31